JP-A-20014 8489

Publication date: December 18,200

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号 特開2001-348489 (P2001-348489A)

(43)公開日 平成13年12月18日(2001.12.18)

(21)出願番号 (22)出顧日	•	特顧2000-171588(P20 平成12年6月8日(2000		(71)	出願力	東洋イ	ンキ製			3番13号
•	5/529		客查請求	未請求	水筒	5/529 対項の数12 	OL	(全	7 頁)	最終頁に続く
	5/053					5/053	•			
C08K	3/32			C 0	8 K	3/32				
C08J	5/00	CES		CO	8 J	5/00		CI	3 S	4 J 0 0 2
C08L1	01/00			CO	8 L :	101/00				4F071
(51) Int.CL'		微別記号		FΙ						テーマコート (参考)

中 10 年台 时代近1016 古女也市场专事

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

(72)発明者 小出 昌史

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

ンキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物およびその成形品

(57)【要約】

【課題】 難燃性の高い樹脂組成物を得ること。 【解決手段】細孔容積が0.10~2.0ml/gである多孔性物質と、燐含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】細孔容積が0.10~2.0ml/gであ る多孔性物質と、燐含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑 性樹脂からなることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

1

【請求項2】多孔性物質の細孔容積が0.12~1.8 ml/gであることを特徴とする請求項1記載の難燃性 樹脂組成物。

【請求項3】燐含有難燃剤が燐酸アンモニウム、ピロ燐 酸アンモニウム,ポリ燐酸アンモニウム、燐酸メラミ ン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ピペラジン、亜燐酸ピペ 10 ラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸メラミンおよび ピロ燐酸ピペラジンから選ばれる1種以上であることを 特徴とする請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【論心頂』】蘇蘇明剤がポリビドロキシル化合物である 請求項1乃至3いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】ポリヒドロキシル化合物がモノペンタエリ スリトールである請求項4記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が1~7 の範囲である請求項1万至5いずれか記載の難燃性樹脂 組成物。

【請求項7】燐含有難燃剤と難燃助剤の重量比が2~4 の範囲である請求項1乃至6いずれか記載の難燃性樹脂 組成物。

【請求項8】多孔性物質が0.25~10重量%である 請求項1乃至7いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】多孔性物質が0.5~5重量%である請求 項1乃至8いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】燐含有難燃剤が5~50重量%である請 求項1乃至9いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項11】熱可塑性樹脂がポリエチレン系樹脂であ 30 る請求項1乃至10いずれか記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項12】請求項1乃至11いずれか記載の難燃性 樹脂組成物を用いた成形品。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明はハロゲン化合物を含 有しない難燃性樹脂組成物、更にこれを用いてなる電 線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品などの成 形品に関する。

[0002]

【従来の技術】従来、熱可塑性樹脂は、その優れた成形 加工性、軽量性、耐久性、電気絶縁性などから幅広い分 野で活用されている。しかし、金属に代表される無機材 料と異なり有機材料であるため、本質的に燃えやすいと いう欠点を持っている。火災防止の観点から難燃性は必 要不可欠であるため、各種の難燃剤を熱可塑性樹脂に配 合した難燃性樹脂組成物が提示、公開されている。

【0003】熱可塑性樹脂への難燃性の付与としては、 有機ハロゲン系化合物と三酸化アンチモンを配合し、両

あった。しかし、有機ハロゲン系化合物を含む樹脂組成 物は、燃焼時もしくは成形加工時または成形品が焼却処 理される際に発生するハロゲン化水素ガス、あるいは有 機ハロゲン系化合物の腐食性などが問題視されていた。 また、ハロゲン系化合物を大量に添加することで機械的 物性が低下するという欠点もあった。そこで、種々の問 題を解決するために、ハロゲンを含まない化合物を用い ることが提案されている。

【0004】代表的な提案としてカミノらの、ポリ燐酸 アンモニウムと、ペンタエリトリトールとの混合物を用 いる提案がある(Polym. Degrad. 7, 25 ~31, 1984および12, 203, 1985)。ま た、特開平7-62142号公報では前述の混合物に結 自体でルミン理酸性を添加している。しかし、前名にも いて、これらの混合物は樹脂に対する含有量を30重量 %以上にすると、難燃性が満足のいくレベルに達せず、 特にエチレンポリマーの難燃化が十分なものが得られな かったり、後者においても、依然エチレンポリマーの難 燃化が十分なものが得られておらず、機械物性において も十分なものが得られていない。

[0005]

20

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ハロゲンを 含まない新規の難燃性樹脂組成物とその成型品を提供す ることにある。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明の第1の発明は、 細孔容積が0.10~2.0m1/gである多孔性物質 と、燐含有難燃剤、難燃助剤および熱可塑性樹脂からな ることを特徴とする難燃性樹脂組成物である。

【0007】第2の発明は、多孔性物質の細孔容積が 0. 12~1. 8 m l/g であることを特徴とする第1 の発明に記載の難燃性樹脂組成物である。

【0008】第3の発明は、燐含有難燃剤が燐酸アンモ ニウム、ピロ燐酸アンモニウム,ポリ燐酸アンモニウ ム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜燐酸ピペラジ ン、亜燐酸ピペラジン、亜燐酸グアナゾール、ピロ燐酸 メラミンおよびピロ燐酸ピペラジンから選ばれる 1 種以 上であることを特徴とする第1又は第2の発明に記載の 難燃性樹脂組成物である。

【0009】第4の発明は、難燃助剤がポリヒドロキシ 40 ル化合物である第1乃至第3の発明いずれか記載の難燃 性樹脂組成物である。

【0010】第5の発明は、ポリヒドロキシル化合物が モノペンタエリスリトールである第4の発明に記載の難 燃性樹脂組成物である。

【0011】第6の発明は、桝含有難燃剤と難燃助剤の 重量比が1~7の範囲である第1乃至第5の発明いずれ か記載の難燃性樹脂組成物である。

【0012】第7の発明は、燐含有難燃剤と難燃助剤の 者の化学的、物理的相乗効果を利用する方法が一般的で 50 重量比が2~4の範囲である第1乃至第6の発明いずれ

かに記載の難燃性樹脂組成物である。

【0013】第8の発明は、多孔性物質が0.25~1 ○重量%である第1乃至第7の発明いずれか記載の難燃 性樹脂組成物である。

【0014】第9の発明は多孔質物質が0.5~5重量 %である第1乃至第8の発明いずれかに記載の難燃性樹 脂組成物である。

【0015】第10の発明は燐含有難燃剤が5~50重 量%である第1乃至第9の発明いずれか記載の難燃性樹 脂組成物である。

【0016】第11の発明は、熱可塑性樹脂がポリエチ レン系樹脂である第1乃至第10の発明いずれか記載の 難燃性樹脂組成物である。

【0017】第12の発明は、第1乃至第11の発明い ずれか記載の難燃性樹脂組成物を用いた成形品である。 [0018]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる多孔性物 質とは、細孔容積が大きいものを意味しており、0.1 0~2. 0m1/gの範囲である。更に好ましい細孔容 20 積は0. 12~1. 8 m 1/g の範囲である。前記の細 孔容積の範囲外にあると、難燃性が不十分となり、機械 物性も十分なものが得られない。

【0019】前述の細孔容積の範囲を有していると難燃 性に優れ、機械物性も高くなるかについては未だ明らか ではないが、難燃性においては、多孔性物質が燃焼時の 分解生成物の粘度を高めて液だれを防ぎ(ドリップ防 止)、更に炭化層をより強化する効果を及ぼすことによ って難燃性が向上すると推測される。また、機械物性に おいては、多孔性物質がポリマーを包含できるため、ポ 30 リマーとの界面接着性に優れ、引張り破壊強さ、引張り 伸び等の機械物性を保持できると推測される。以上、本 発明について説明をおこなったが、これらの説明に限定 されるものではない。

【0020】多孔性物質は前記の細孔容積の範囲内にあ れば、天然鉱物、合成化合物、またはこれらを表面処理 したものであっても特に制約はない。例えば、シリカ、 珪藻土、酸化チタン、アルミナ等に代表される酸化物、 水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等に代表され る水酸化物、タルク、マイカ、クレー、ベントナイト、 スメクタイト、バーミキュライト、ガラス繊維、ガラス ビーズ等に代表される珪酸塩、アルミノ珪酸塩、ハイド ロタルサイト、炭酸カルシウム等に代表される炭酸塩等 が挙げられるが、特にシリカが好ましい。

【0021】また、多孔性物質は好ましくは0.1~9 0μm、特に好ましくは0.3~75μmの粉末のかた ちで用いられる。との範囲外では難燃性が不十分であっ たり、機械物性が低下する。

【0022】更に、多孔性物質は通常大きな比表面積を

000m² /g、特には50~900m² /gのものが 望ましい。尚、本発明における多孔性物質の細孔容積及 び比表面積の値は、窒素BET法等の通常用いられる方 法にて測定した。

【0023】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる燐 含有難燃剤としては、燐酸エステル、赤燐等の燐含有化 合物、燐及び窒素含有化合物等が挙げられるが、好まし くは燐酸アンモニウム、ピロ燐酸アンモニウム、ポリ燐 酸アンモニウム、燐酸メラミン、亜燐酸メラミン、二亜 10 燐酸ピペラジン、亜燐酸ピペラジン、亜燐酸グアナゾー ル、ピロ燐酸メラミンおよびピロ燐酸ピペラジンから選 ばれるものがよく、これらの 1 種、又は 2 種以上を併用 してもよい。また、必要に応じてこれらに表面処理を行 ったものを用いてもよい。

【0024】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる難 燃助剤にはポリヒドロキシル化合物が用いられることが 好ましい。例えば、グルコース、マルトースおよびアラ ピノース等の糖類、アラビトール、エリスリトール、ソ ルビトール、イノシトール、トリメチロールプロパン、 グリセロール、モノー、ジー及びトリペンタエリスリト ール、エチレングリコール、プロピレングリコール等の ポリヒドロキシルポリマー、アミドン、ポリエチレング リコール等のポリヒドロキシルアルコール及びエチレン ・ビニルアルコールコポリマー等が挙げられる。これら の化合物の中でモノベンタエリスリトールが特に好まし い。これらは1種、又は2種以上の併用が可能である。 【0025】本発明の難燃性樹脂組成物に用いられる熱 可塑性樹脂には、ポリオレフィン系樹脂、ABS樹脂 (アクリロニトリルーブタジエンースチレン)、AS樹 脂(アクリロニトリルースチレン)、HIPS(ハイイ ンパクトポリスチレン)、ポリスチレン樹脂、ポリアミ ド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エ ポキシ樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリウレタン樹脂、 ポリブタジェン、アクリルゴムなどが挙げられ、これら の混合物であっても良い。例えばポリオレフィン系樹脂 には、エチレンのポリマーまたはコポリマー、低密度ポ リエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレ ン、エチレンー酢酸ビニル共重合体(EVA)、エチレ ン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-メチルア 40 クリレート共重合体、ポリケトン、エチレンとαーオレ フィンの共重合体があり、他のコモノマーとして、不飽 和酸エステル、不飽和酸無水物、芳香族化合物、アイオ ノマー(Ca,Mg,Znで全体または一部が塩となっ たエチレン/アクリルまたはメタクリル酸のコポリマー 等)、ビニル化合物などがあり、具体的にはビニルアル コール、スチレン、ビニルエーテル、無水マレイン酸、 一酸化炭素、N-ビニルカルパゾール、などが挙げられ る。プロピレンのポリマーまたはコポリマーには、プロ ピレンのホモポリマー、エチレンとのランダムまたはブ 有するのが好ましく、比表面積の範囲としては20~1 50 ロックコポリマーなどがある。また、上記のポリマーお 5

そのまま、マスターバッチの場合は適宜熱可塑性樹脂で 希釈することにより所望の難燃剤濃度とし、押出機、射 出成形機などを用いて成形加工を行い、成形品とされ

る。希釈する熱可塑性樹脂は、難燃性樹脂組成物の製造 に用いられた熱可塑性樹脂と相溶性のあるものであれば よく、同一のものでもよい。

6

【0035】成形品としては難燃性を要求されるプラス チック素材に利用することができ、また、必要に応じて 化学架橋、電子線架橋等により成形品を2次加工して用 いることができる。例えば電線、自動車内装材、建材用 フィルム、電気部品、雑貨などが挙げられるがこれらの 用途に限定されるものではない。

[0036]

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて、本発明 を説明する。尚、%とは重量%を示す。下記の成分を用 いて組成物を調整した。

<A. 樹脂>

(A1) 低密度ポリエチレン: MFR=7.2g/10 min (ASTM-D1238),密度0.917g/ cm3 (ASTM-D1505)

(A2) エチレンー酢酸ビニル 共重合体:酢酸ビニル の含有量25重量%、MFR=2g/10min (JI S K6730)

(A3) 直鎖状低密度ポリエチレン (エチレンー1-へ) キセン共重合体): MFR=2. lg/l0min (A STM-D1238), 密度O. 930g/cm3(A STM-D1505)

(A4) エチレンーアクリル酸エチル 共重合体:アク リル酸エチルの含有量 18重量%、MFR=6g/10 min (JIS K6730)

(A5) ランダムポリプロピレン: エチレンの含有量4 モル%、MFR=7. lg/lomin (ASTM-D 1238, 230°C)

(A6) エチレン-アクリレート共重合体(メチルアク リレート含量5 9%) (ムーニー粘度100℃、22) <B. 燐含有難燃剤>

(B1) ポリ燐酸アンモニウム: 燐成分31.5重量 %, 窒素成分14.5重量%, 一般式(NH, PO,) 。(但し、n>1000で表される)

< C. 難燃助剤>

(C1) モノペンタエリスリトール: 融点260℃、モ ノ体99重量%以上

【0037】<D. 多孔性物質>多孔性物質の細孔容積 および比表面積は窒素BET法にて測定した。

(D1) 二酸化珪素を約99.7%以上含有する結晶構 造をもたない湿式法合成シリカで、平均粒径1~6μ m、比表面積60~700m'/gで、細孔容積を0. 18~1.80ml/gに調整したものを実施例1~ 4、6~9、11~17に使用し、比表面積40m²/

よびコポリマーを化学的に反応、変性または架橋したも のを用いてもよく、単独または2種以上をブレンドして 用いても良い。具体的にはEVAの酸化物、押出機内で 動的加硫を用いて製造されたオレフィン系エラストマー なども含まれる。

【0026】とれらの熱可塑性樹脂の中でもポリエチレ ン系樹脂が好適に用いられる。特にポリエチレン、直鎖 状ポリエチレン、ポリプロピレン、EVAは機械的強度 と難燃性のバランスが良く、各種の用途に適応できるた め好ましい。ポリオレフィン系樹脂の少なくとも一部が 10 これらの樹脂のいずれかであることが好ましい。

【0027】本発明におけるアクリルゴムとは、エチレ ン-アクリル酸エステル共重合体あるいはそれらに架橋 サイトモノマーを加えた三元重合体のエラストマーであ るか、又はエチルアクリレート、プチルアクリレート及 びこれらの組み合わせのいづれかのアルキルアクリレー トを主成分とするエラストマーである。

【0028】本発明におけるEVAとは、エチレンと酢 酸ビニルを共重合したものである。難燃性と機械物性お よび柔軟性のバランスの点からみると、酢酸ビニル含量 20 が15重量%より少ないと成形品の硬度が高くなりやす く、また30重量%より多いと機械物性が低下しやす い。したがって酢酸ビニル含量は15~30重量%が好 ましい。

【0029】本発明の難燃性樹脂組成物における多孔性 物質の含有量は0.25~10重量%が好ましく、特に は0.5~5重量%が好ましい。前述の範囲にあれば難 燃性、機械物性に優れた難燃性樹脂組成物およびその成 形品が得られる。

【0030】本発明の難燃性樹脂組成物における燐含有 30 難燃剤の含有量は5~50重量%が好ましい。5重量% 未満では難燃性が不充分であり、50重量%を越えると 著しく機械物性を損なうおそれがある。 難燃性と機械物 性のバランスを考えると、10~40重量%が特に好ま しい。

【0031】本発明の難燃性樹脂組成物における難燃助 剤の含有量は、燐含有難燃剤の含有量との関係によって 決まる。好ましい燐含有難燃剤/難燃助剤の重量比率は 1~7、特に好ましくは2~4の範囲で変えることがで

【0032】本発明の難燃性樹脂組成物は、上記の多孔 性物質と燐含有難燃剤と難燃助剤と熱可塑性樹脂とを二 本ロール、バンバリーミキサー、ニーダー、二軸混錬機 等で溶融混練することにより容易に製造できる。

【0033】また、上記成分以外に通常合成樹脂に使用 されている各種の添加剤、例えば酸化防止剤、紫外線吸 収剤、帯電防止剤、熱劣化安定剤、着色用各種染顔料、 架橋剤、架橋助剤、発泡剤、滑剤、充填剤などを含有さ せることができる。

例4.8に使用した。

(D2)四塩化珪素を気相中で燃焼加水分解して得た火 焔法合成シリカで、比表面積300m²/g、細孔容積 をもたないほとんど0に近い球状のものを比較例2.6 に使用した。

(D3) 非結晶性アルミノシリケート(成分がSiO2 =48重量%、A1,O,=42重量%、Na,O=6 重量%、その他4重量%)であり、比表面積35m²/ g、細孔容積を0.06ml/gに調整したものを比較 したものを実施例5、10に使用した。

上記成分を表1~3に記載の配合量(重量%)で混合 し、140~200℃に設定した二本ロールで5分間溶* * 融混練して、難燃性樹脂組成物を得、これから220℃ の熱プレスにより板状試料を作成し、以下の評価をそれ ぞれ行った。

8

【0038】<酸素指数>JIS K-7201に従っ てこの板状試料の酸素指数(〇1)を測定した。

< 難燃性>UL94規格の垂直燃焼テスト(サンブルの 厚さ3.2mm) に準拠して評価した。

<機械物性>JIS K-6301に従って3号ダンベ ルにて打ち抜き、引張速度200mm/minにて引張 例3. 6に使用し、細孔容積を0. 12ml/gに調整 10 り破壊強さ(MPa)および引張り破壊伸び(%)を測 定した。

[0039]

【表1】

	実施列						比较例					
	1	2	3	4	5.	1	2	3	4.			
*A1	71	71	7,1	7.1	71	7 2	-71	. 71	71			
B1 C1	207	20	2 0	2 <u>0</u>	20	20	20	2 O 7	20			
D1 D2	1	1.	. :1	1		0	1,	,	1			
編孔母表(m l /g)	1.80	1. 20	0.44	0.18	0. i 2	-	0	0. 06	0. 07			
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1.	1	1	1	I.	. 1	1.			
	28. 1	30.7	28. 5	28. 9	28. 1	26. 1	25.0	26. 3	26. 3			
UL94	不合格	V 2	.y 2	VŽ ·	不合格	不合格	不合格	不合格	不合格			

[0040]

※ ※【表2】

:			实施例		比较可				
	6	7	8	9	10	5	8	7	Ð.
At	71	71	71	- 71	71	7.2	7 1	71	71
B I C I	20.	2 D 7	207	20	Z 0'	20.	2 0 7	207	29
D 1 D 2 D 3 被孔容積(m l /g)	1.80	1. 20	1 0. 44	1 D. 18	o. 12	0 -	1 0	0. 0.	.1 0- 07
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	1 _	1	1	1	1	1
- 酸果指数	ž 9. 4	30.7	29. 8	Z 9. 4	29.4	24. 1	26. 1	26.8	27. 2
ULTA	V O	VO.	V0	٧o	V O	V 2	不合铁	不会格	不会格
SI強強地度(MPa)	11.6	12. 3	12.6	12.1	11.1	1 D. 8	9. 5	8. 7	9. 7
引張破壊体び (%)	610	613	600	618	600	5 8 Z -	592	\$ 0 0	592

◆不合格: ¥ 8、 ¥ 1、 ¥ 2 のいずれにも合格しないことを意味する。

[0041]

40 【表3】

10

		実治病 比較明								
	11	12	1.8	14	15	16	1 7	•	1:0	11
: A2 A3 A4 A5 A6	5.7	5 9	78. 5	5.7	. 71	71	71 :	7.0	72	72.
B 1 C 1	3 C 1 O	20	15.	3 Q 1 D	2.0	2 9	7 Q	1 5	2 D 7	2,0
D1 柳孔宇観 (m (/ e)	1. 20	1. 20	0. 5 1. 20	1. 20	1. 20	1. 20	1. 20	<u>o</u>	-	<u>•</u>
ステアリン酸マグネシウム	1	1	1	,	1.	1	1	1.		<u> </u>
Marian .	82. 5	2.9 4_	Z.9. 1	81.1	28.1	35. 5	28. 8	25. 0		2 ę. B
UL 94	V O	VD	VΣ	V O	V 2	VZ	V2	不会格	不合格	V 2

◆不合格:VD、V1、V2のいずれにも合格しないことを意味する。

[0042]

【発明の効果】本発明のハロゲン元素を含有しない難燃 性樹脂組成物は、優れた難燃性と機械物性を有するた * *め、電線、自動車内装材、建材用フィルム、電気部品などの成形品として極めて有効である。

【手続補正書】

【提出日】平成12年6月26日(2000.6.2 6)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正内容】

[0036]

【実施例】以下、実施例および比較例を用いて、本発明を説明する。尚、%とは重量%を示す。下記の成分を用いて組成物を調整した。

<A. 樹脂>

(A1) 低密度ポリエチレン: MFR=7.2g/10 min (ASTM-D1238), 密度0.917g/ cm3 (ASTM-D1505)

(A2) エチレンー酢酸ビニル 共重合体:酢酸ビニル の含有量25重量%、MFR=2g/10min(JI S K6730)

(A3)直鎖状低密度ポリエチレン (エチレンー1ーへ※

※キセン共重合体): MFR=2. 1g/10min (A STM-D1238), 密度0. 930g/cm3 (A STM-D1505)

(A4) エチレンーアクリル酸エチル 共重合体: アクリル酸エチルの含有量18重量%、MFR=6g/10min(JIS K6730)

(A5) ランダムポリプロピレン:エチレンの含有量4 モル%、MFR=7. lg/l0min (ASTM-D 1238、230℃)

(A6) エチレン-<u>メチル</u>アクリレート共重合体 (メチルアクリレート含量59%) (ムーニー粘度100℃、 22)

< B. 燐含有難燃剤>

(B1) ポリ燐酸アンモニウム: 燐成分31.5重量%, 窒素成分14.5重量%, 一般式(NH, PO,)。(但し、n>1000で表される)

<C. 難燃助剤>

(C1) モノベンタエリスリトール: 融点260℃、モノ体99重量%以上

フロントページの続き

(51) Int.Cl.7

識別記号

FΙ

テーマコート (参考)

COSK 7/24 COSL 23/04 C 0 8 K 7/24

CO8L 23/04

F ターム(参考) 4F071 AA02 AA15 AB18 AB26 AB28 AC05 AC15 AD03 AF47 AH03 AH10 AH12 BA01 BB05 BB06 BC01 BC07 4J002 AA011 BB031 BB061 BB071 DA057 DE136 DE146 DH037 DH057 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DL006 EC058

EW067 FA046 FA086 FA096 FD016 FD137 FD138

This Page Blank (uspto)